

University of Groningen

Algemeene beschouwingen over Barker's "Principle of simplest indices"

van Weerden, Willem Jacob

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1938

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

van Weerden, W. J. (1938). *Algemeene beschouwingen over Barker's "Principle of simplest indices"*. Noordhoff Uitgevers.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

INLEIDING.

“De toepassing van de kristallografie voor de identificatie van chemische stoffen lijkt mij zoo belangrijk, dat elke hinderpaal voor zijn ontwikkeling uit de weg moet worden geruimd.”

E. S. VON FEDEROW (1913).

§ 1. Een probleem, dat vooral in de organische chemie dikwijls voorkomt, is het vinden van de naam van een gegeven onbekende stof. Is deze stof nog niet eerder gemaakt, dan moet de weg van de volledige analyse worden gevolgd, waarbij dus achtereenvolgens de verhoudingsformule, de moleculaire formule en de structuurformule worden bepaald.

Is er echter goede grond om aan te nemen, dat de stof reeds eerder is beschreven, dan is de zaak anders. Er treden hierbij twee gevallen op de voorgrond, n.l. identificeren en determineren. In het eerste geval heeft men een sterk vermoeden, dat de onbekende stof identiek is met een bepaalde andere. Er zijn dan slechts eenige onderzoeken noodig, die dienen om de juistheid van dit vermoeden te controleeren. Determineren is noodig, indien men geenerlei vermoeden heeft omtrent de naam van de onbekende stof. Zooals vanzelf spreekt is een identificatie gemakkelijker uit te voeren, dan een determinatie. In het eerste geval kan dikwijls één kenmerkende reactie of een mengsmeltpunt reeds uitkomst geven. Bij de determinatie moet dikwijls echter nog gebruik worden gemaakt van een volledige analyse.

MULLIKEN, een van de grondvesters van de tegenwoordige determineringsmethoden, schreef in de voorrede van zijn boek, *Identification of pure organic compounds* (1904): “When we turn to the great body of well characterized compounds, that occur with some frequency in the products of nature, the useful arts and in the scientific laboratory, there is good reason to raise the question whether the method of the empirical formula is from the practical standpoint a sufficiently satisfactory one. It is evidently not, if any substitute can be found, that will lead the analysis to the same result with less expenditure of time and effort and without requiring unusual knowledge or skill on his part.”

Wat betreft de chemische analyse kan worden opgemerkt, dat deze in menig geval minder geschikt is wegens het vele werk, de lange duur en de noodzakelijke opoffering van een hoeveelheid stof. Onder omstandigheden geldt het laatste bezwaar zelfs bij microanalysen (biochemie, criminologie enz.). In het algemeen verdienen determineringsmethoden, die gebruik maken van fysische constanten (b.v. smeltpunt, soortelijk gewicht, brekingsindices enz.)

daarom de voorkeur boven de chemische analyse. In dit verband kan worden gewezen op de methoden, die in navolging van MULLIKEN zijn uitgewerkt door SCHOORL en anderen.

Het is jammer, dat de bruikbaarheid van deze methoden zeer wordt beperkt door de betreurenswaardige omstandigheid, dat de chemici dikwijls hun nieuwe stoffen zeer onvolledig beschrijven, waardoor zelfs zeer eenvoudige fysische grootheden niet bekend zijn. Wel worden dikwijls bereidings- en zuiveringsmethoden uitvoerig beschreven, maar de fysische eigenschappen van de stof zelf, eigenschappen, waardoor de stoffen volkomen zijn gekarakteriseerd en die bovendien met gering tijdsverlies zijn te bepalen, blijven gewoonlijk beperkt, bij een vloeistof tot het kookpunt en soms de brekingsindex, bij een vaste stof tot het smeltpunt en de mededeeling, dat de stof in naaldjes of plaatjes uitkristalliseert.

Vergelijken we vloeibare en vaste stoffen, dan blijken vooral de laatstgenoemden slecht beschreven. En dit, terwijl juist van een vaste stof zoovele karakteristieke eigenschappen zijn te vermelden, zooals b.v. het soortelijk gewicht, het smeltpunt, de brekingsindices en de kristalvorm (eventueel ook nog de afmetingen van de eenheidscel).

Het soortelijk gewicht kan zeer snel tot in drie decimalen worden bepaald met behulp van de z.g. zweefmethode.

De thans gebruikelijke smeltpuntsbepaling kan zeer worden verbeterd door toepassing van een door KOFFLER beschreven apparaat voor microsmeltpuntsbepaling. Dit biedt groote voordeelen, die door KOFFLER in zijn boek uitvoerig worden besproken.¹⁾

Het is onjuist te meenen, dat voor het bepalen van de brekingsindices en van de kristalvorm de hulp van specialisten noodig zou zijn. Integendeel is een elementaire kennis der kristallografie voldoende, om met behulp van een moderne goniometer²⁾ en een modern polarisatie-microscop kristalvorm en brekingsindices te bepalen.

De methoden, volgens welke gegevens omtrent het soortelijk gewicht, het smeltpunt en de brekingsindices kunnen worden aangewend voor determinatiedoeleinden, zijn zoo eenvoudig, dat deze niet nader behoeven te worden beschreven. Anders is het met de kristallometrische gegevens. Eigenlijk verdienen deze verreweg de voorkeur, omdat zij het volledigst een stof karakteriseeren. De toepassing van deze gegevens voor determinatiedoeleinden is evenwel vrij ingewikkeld. Er zij hier evenwel uitdrukkelijk op gewezen, dat de moeilijkheden der kristallometrische determineeringsmethoden niet liggen bij het goniometrische onderzoek, maar dat zij hun oorsprong vinden in de wijze, waarop de resultaten van dit onderzoek gewoonlijk worden medegedeeld. Bij de keuze van de assenvlakken en het eenheidsvlak is de kristalbeschrijver slechts aan zeer soepele voorschriften gebonden. Dikwijls wordt van deze omstandigheid een "dankbaar" gebruik gemaakt, om bij de kristalbeschrijving

¹⁾ L. und A. KOFFLER, "Mikroskopische Methoden in der Mikrochemie"; Wien und Leipzig, 1936.

²⁾ P. TERPSTRA, Rec. Trav. Chim. 57, 893—904 (1938).

vorm te geven aan meestal zeer subjectieve en min of meer vage denkbeelden omtrent morphologie, morphotropie enz. Zoo kon het b.v. gebeuren, dat van het mineraal axiniet niet minder dan acht kristalbeschrijvingen gangbaar zijn, die voor een niet-vakman verontrustend weinig op elkaar gelijken. Vooral door deze willekeur, waardoor het practisch onmogelijk is geworden de weg in de kristalbeschrijvingen te vinden, is het gekomen, dat de kristallografische eigenschappen van een stof niet worden gebruikt als specifieke constanten, waarmee een stof kan worden gedetermineerd. HAAN geeft in de inleiding van zijn proefschrift ¹⁾ een paar voorbeelden, waaruit blijkt hoever oudere chemische kristallografen afstonden van het idee om de kristallometrische gegevens te gebruiken voor determineeringsdoeleinden.

Het eerste volledige determineeringssysteem naar de kristallometrische eigenschappen is uitgewerkt door VON FEDOROW. ²⁾ Het systeem is echter te ingewikkeld om ooit tot een practische toepassing te kunnen komen. Daarom hebben BOLDYREV ³⁾ en BARKER ⁴⁾ ieder een eenvoudiger systeem beschreven. Terwijl FEDOROW tegelijkertijd met de publicatie van zijn systeem een volledige bewerking van alle toentertijd bekende kristalbeschrijvingen heeft gegeven, zoodat kristallometrisch determineeren volgens FEDOROW's methode reeds thans mogelijk is, is de bewerking der bestaande kristalbeschrijvingen volgens de systemen van BOLDYREV, resp. BARKER nog slechts gedeeltelijk voltooid. Zooveel is evenwel reeds gebleken, dat beide systemen geschikt zijn om langs vrij eenvoudige weg tetragonale, hexagonale, rhombische en monokliene kristallen te determineeren.

Omtrent de methoden, waaraan de bepaling der afmetingen van de elementaire cel ten grondslag ligt, kan worden opgemerkt, dat zij in eenvoudige gevallen goed bruikbaar zijn voor identificceeren. Voor determineeringsdoeleinden leenen zij zich minder o. a. wegens hun kostbaarheid.

§ 2. Zooals boven opgemerkt zijn röntgenografische methoden voor determineeringsdoeleinden minder geschikt wegens hun kostbaarheid. Deze kostbaarheid wordt niet zoozeer veroorzaakt door het bepalen van de gegevens van de onbekende stof, als wel door de noodzakelijkheid om vooraf van al de bekende stoffen de betreffende gegevens langs röntgenografische weg te bepalen. In dit opzicht verdienen kristallometrische methoden verre de voorkeur, daar immers reeds van meer dan 8000 stoffen de goniometrische gegevens bekend zijn. Het meerendeel van deze gegevens is samengebracht in de vijf deelen van GROTH's *Chemische Krystallographie*; die, welke zijn gepubliceerd ná 1914, vindt men in de *Tables annuelles de constantes et données numériques*.

¹⁾ J. H. HAAN, "Kristallometrische determineeringsmethoden"; Groningen, 1932.

²⁾ E. S. VON FEDOROW, "Das Krystalreich"; Petrograd, 1920.

³⁾ A. K. BOLDYREV, *Mem. Soc. Min. Russ.*, ser. 2, vol. 53, 251; 1924.

A. K. BOLDYREV, W. W. DOLIWO-DOBROWOLSKY, "Bestimmungstabellen für Kristalle"; Leningrad, 1937.

⁴⁾ T. V. BARKER, "Systematic Crystallography"; London, 1930.

In deze uitgaven zijn de uitkomsten der goniometrische onderzoeken samengevat in z.g. kristalbeschrijvingen. Omtrent het verband nu tusschen de uitkomsten van het goniometrisch onderzoek - van een kristalsoort en de hierop berustende kristalbeschrijving, kan het volgende worden opgemerkt.

Bij de afleiding van een kristalbeschrijving uit de resultaten van een kristalmeting zijn twee afzonderlijke stappen te onderscheiden. In de eerste plaats moeten van de mogelijke kristalvlakken vier vlakken worden uitgekozen, waarvan niet drie tot één zône behooren. Van deze vier worden drie als assenvlakken aangenomen. De snijlijnen van deze drie assenvlakken zijn de coördinatenassen. Het vierde vlak is het eenheidsvlak, dat de verhouding van de drie lengte-eenheden op de coördinatenassen aangeeft. Het kiezen van deze drie assenvlakken en van het eenheidsvlak noemen we het *opstellen* van het kristal. Na het opstellen blijft nog het probleem van de *oriëntatie* van de opstelling: uit de drie gevonden coördinatenassen moeten nog de *a*-as en de *b*-as worden gekozen, terwijl bovendien nog de positieve richtingen op de drie assen moeten worden aangegeven. Voor een triklien kristal zijn er zoodoende nog 48 mogelijkheden voor oriëntatie.¹⁾

Vooral bij het trikliene stelsel bestaat er dus zoowel bij de opstelling, als bij de oriëntatie een groote willekeur. Bij de kristalstelsels met hoogere symmetrie is deze willekeur meer beperkt. De coördinatenassen worden in dit geval zóó gekozen, dat ze door de symmetrie in zichzelf of in elkaar worden overgevoerd. Voor dit laatste geval is ook de keuze van het eenheidsvlak beperkt, doordat de eenheidsstukken op de assen, die door de symmetrie in elkaar worden overgevoerd, gelijk moeten zijn. Is er een hoofdas in de symmetrie aan te wijzen, dan wordt deze als de *c*-as aangenomen, behalve bij het monokliene stelsel, waar de tweetallige as de *b*-as is.

Zoowel bij de opstelling, als bij de oriëntatie van deze opstelling moet de beschrijver van een kristal dus telkens kiezen uit een groot aantal mogelijkheden, zoodat in de uiteindelijke kristalbeschrijving een groot aantal van deze willekeurige beslissingen hun invloed laten gelden. Hierin ligt de oorzaak van de moeilijkheden, die men ontmoet, zoodra men met behulp van deze kristalbeschrijvingen tracht te determineeren.

BOLDYREV meent een uitweg te hebben gevonden, waarbij het niet noodzakelijk is, de bestaande kristalbeschrijvingen op één of andere wijze te herzien. Hij heeft zijn systeem practisch uitgewerkt voor tetragonale en hexagonale kristallen. Voor de andere stelsels heeft hij nog slechts de groote lijnen aangegeven.

BARKER stelt zich op een ander standpunt. Als leerling van VON FEDOROW houdt hij vast aan diens denkbeeld, dat kristallometrisch determineeren slechts mogelijk kan worden gemaakt door eerst de bestaande kristalbeschrijvingen op systematische wijze te herzien. Als voornaamste leiddraad bij het vervormen van de kristalbeschrijvingen stelt BARKER voorop zijn z.g. *principe*

¹⁾ Heeft het triklien kristal een symmetriecentrum, dan zijn er 24; beschouwen we alleen rechter coördinatenstelsels, dan zijn er 24 resp. 12 mogelijkheden.

der eenvoudige indices. Dit "principe" is een voorschrift, met behulp waarvan één bepaalde opstelling wordt gekozen, n.l. die, waarbij het grootste aantal kristalvlakken in hun symbool uitsluitend éénen of nullen vertoonen.

Het denkbeeld van een "opstellingsvoorschrift" is niet nieuw. Er zijn dienaangaande verschillende voorstellen gedaan, b.v. door HAUY (gesloten splijtvormen), BRAVAIS (volgorde van de netdichtheden), VON FEDOROW (functie W , pseudosymmetrieën), FRIEDEL (wet van Bravais), DONNAY (uitgebreide wet van Bravais). Men vindt deze regels beschreven in een artikel van DONNAY, TUNELL en BARTH. Hier worden ook een groot aantal literatuurplaatsen vermeld.¹⁾

Van de respectievelijk door VON FEDOROW en door BOLDYREV uitgewerkte stelsels geeft HAAN in zijn proefschrift een resumé, terwijl hij verder de essentiele punten van BARKER's systeem meer uitvoerig beschrijft. Na dit proefschrift van HAAN zijn van verschillende kanten artikelen verschenen, die zich bezighouden met het systeem van BARKER. Deze vindt men geresumeerd in een artikel van BOLDYREV.²⁾

Het is opmerkelijk, dat BARKER bij de bespreking der toepassing van zijn systeem op trikliene kristallen zeer kort en onvolledig is geweest en dat geen van de hierboven aangehaalde artikelen daarop de aandacht vestigt. Klaarblijkelijk heeft men meestal gedacht, dat een systeem, dat bij de hogere symmetrieën goed werkt, zonder veel moeite moet kunnen worden uitgebreid tot de trikliene kristallen. Misschien heeft ook nog invloed uitgeoefend het denkbeeld, dat het aantal trikliene kristallen zoo klein is, dat de bruikbaarheid van het systeem slechts weinig wordt beïnvloed door zijn meer of minder succes in het trikliene stelsel. Beide ideeën zijn geheel ongegrond. Voor het eerste denkbeeld blijkt dit direct, zoodra men de bedoelde uitbreiding maar eens werkelijk gaat probeeren; voor het tweede wordt het duidelijk door de overweging, dat, waar de chemie hoe langer zoo ingewikkelder moleculen gaat samenstellen, het percentage der trikliene kristallen steeds groter zal worden.

Het leek dus de moeite waard, te onderzoeken, welke bezwaren worden ontmoet, als men probeert de onvoldoende behandeling van het trikliene stelsel, zooals die door BARKER is gegeven, zoodanig aan te vullen, dat het systeem voor trikliene kristallen ook werkelijk goed werkt. Natuurlijk stond bij dit onderzoek de bedoeling voorop, zoo goed mogelijk "the spirit of the method" te vatten en naar BARKER's idee verder te werken.

BARKER was een leerling van VON FEDOROW en had daardoor groote ervaring omtrent kristalmorphologische vraagstukken. Deze kennis en ervaring hebben hem geleid bij het schrijven van zijn boek: "Systematic Crystallography". In de voorrede daarvan zegt hij: "A reader may now understand what to expect from this essay. Based on an open-minded study of thousands of crystalline substances, it seeks to present the principles of a Systematic Crystallography." Voor de hogere systemen was zijn ervaring voldoende om alle ge-

¹⁾ Am. Min. **19**, 437, 1934.

²⁾ Z. Krist. **93**, 321, 1936.

vallen te kunnen overzien en daardoor werd zijn systeem voor deze symmetrieën een succes. Bij de studie van het aan het trikliene stelsel gewijde hoofdstuk van zijn boek mist men eenigszins de zekerheid, waarmee de andere kristalstelsels werden behandeld. Men kan zich niet onttrekken aan de indruk, dat BARKER's ervaring hier te kort is geschoten en dat hij op grond van die ervaring niet alle gevallen heeft kunnen overzien. Aan de andere kant blijkt uit ditzelfde hoofdstuk met welk fijn gevoel hij vele der hier optredende kwesties heeft beoordeeld.

Nu het dan duidelijk was geworden, dat zelfs BARKER's ervaring onvoldoende was om de hier optredende vraagstukken te overzien en alle tot een goede oplossing te brengen, leek het de moeite waard te trachten ervaring te vervangen door een systematisch theoretisch onderzoek van alle mogelijke gevallen. Na eenige voorbereidende studie bleek dit systematisch onderzoek uit te loopen op het oplossen van een wiskundig probleem, betreffende de mogelijke liggingen van n punten ($n \leq 26$) op een bol. De onderlinge ligging van deze punten is daarbij aan eenige restricties gebonden. Zeer kort kan het vraagstuk, ontdaan van zijn kristallografische inslag, als volgt worden geformuleerd:

a) Op hoeveel verschillende manieren kunnen n punten ($n \leq 26$) worden neergelegd op de hoekpunten, polen en nevenpolen van een volledige vierhoek op de bol?

b) Als van n punten op de bol ($n \leq 26$) bekend is, dat ze op de bovenbedoelde wijze liggen op een volledige vierhoek, wordt gevraagd op welke wijzen door deze gegeven punten andere volledige vierhoeken kunnen worden getrokken.

In hoofdstuk I—IV wordt dit probleem ontwikkeld en tot oplossing gebracht. Daarna wordt in de hoofdstukken V—VII afgeleid, welke consequenties de gevonden oplossingen meebrengen voor de volmaking van het Barkersysteem voor trikliene kristallen. De bedoeling is dus niet om het Barkersysteem door nieuwe voorschriften voor het trikliene stelsel uit te bouwen, maar slechts om de grondslagen te leveren, waarop de nog noodzakelijke uitbouw kan worden opgericht.
